

виготовлених із пластизоля, що містить описаний вище модифікатор, були на рівні кращих закордонних аналогів.

Крім того, СКТН «А» забезпечує збереження експлуатаційних властивостей косметичних кистей у процесі старіння.

Присутність СКТН «А» у пластизольній композиції сприяє зниженню випотівання низькомолекулярних пластифікаторів, що характеризується відсутністю липкості поверхні після старіння косметичних кистей.

**Список літератури:** 1. Шестернев Г.П. Полимеры в медицинской технике. М.: Медицина, 1980. – 365 с. 2. Піднебесний А.Б. та ін. Силоксанові гуми та їх властивості. Київ: Наукова думка, 2006. – 319 с. 3. Петушкова С.М., Кулакова Н.Г. Косметическая оболочка с улучшенными эксплуатационными характеристиками на активную штучную кисть. // Протезирование и протезостроение. Сб. трудов ЦНИИП, 1981. – Вып. 57. – С. 89 – 93.. 4. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М: Химия, 1975. – 247 с. 5. Дринберг С.А., Верхованцев В.В. Органодисперсные лакокрасочные материалы и покрытия. М.: Химия, 1976. – 140 с.

*Поступила в редколлегию 2.04.08*

УДК 504.53.054; 504.53.064.3; 504.53.06 (083.74)

**В.И. УБЕРМАН**, канд. техн. наук, УкрНИИЭП, г. Харьков,  
**Л.А. ВАСЬКОВЕЦ**, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ"

## **НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ ЛОКАЛЬНО ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ**

Нормування вмісту алюмінію коагулянтів в очищених виробничих стічних водах, що скидаються у міську каналізацію, та хімічний контроль дотримання цього нормативу здійснюються без урахування форм (твердих або розчинених) існування алюмінію. Ця неврегульованість викликає протиріччя між технічними умовами очистки стічних вод та місцевими правилами приймання стічних вод у каналізацію, призводить до спорів між власниками каналізацій та підприємствами–користувачами. На прикладі міського нафтопереробного заводу доведено необхідність розділення фазово-дисперсних компонентів стічних вод шляхом пробопідготовки для подальших хімічних визначень розчиненого алюмінію. Розроблено концепцію, структуру та основні компоненти арбітражної методики експертиз зазначених спорів. Наводяться рекомендації щодо удосконалення нормативних документів водовідведення, способів пробопідготовки та методик виконання вимірювань.

Limits of aluminium from coagulant aids in treated industrial wastewater discharged to municipal sewerage and methods of chemical checking these limits do not takes into the account different forms (solid or diluted) in which the aluminium is exist. Such unregulated state causes contradictions between technological conditions for wastewater treatment and municipal standards for taking sewage in municipal sewerage, and causes arguments between sewerage owners and industrial users. The possibility to separate phase-dispersion components of sewage by preparation of samples to further chemical examinations of diluted aluminium is proved for the example of urban oil refinery plant. The concept, the structure and basic parts of arbitration method to investigate and to decide arguments are developed. The recommendations to improve consent conditions for aluminium in wastewater discharges are given. The methods for samples preparation and aluminium chemical measurements are proposed.

**1. Общая задача исследования и ее актуальность.** В спектре технологий реагентной очистки алюминийсодержащие коагулянты (АК) наиболее часто используются для локальной очистки (доочистки) сточных вод, отводимых предприятиями-абонентами местных Водоканалов в системы централизованной канализации (ЦК) населенных пунктов. В фазово-дисперсных компонентах локальноочищенных сточных вод алюминий, вовлеченный в процесс коагуляции, присутствует в седиментах и взвешях (нерастворенные формы), а невовлеченный, остаточный – в коллоидах и истинных растворах (растворенные формы). Концентрации растворенных и нерастворенных форм алюминия существенно отличаются и варьируют. Достижение максимального эффекта очистки и минимизации остаточного алюминия в условиях изменяющегося состава и свойств очищаемой воды (мутности, взвешенных веществ, pH и др.) с достаточно полным вовлечением алюминия в процесс коагуляции, образованием крупных, легко осаждаемых и механически отделяемых хлопьев осадка в современных производственных условиях представляется сложной технологической проблемой. При очистке регламентируется лишь доза коагулянта (СНиП 2.04.03-85, п. 6.261), зависящая от концентрации загрязняющих веществ.

Содержание алюминия в сточных водах, сбрасываемых в системы канализации городов, нормируется допустимой концентрацией ( $ДК_{Al}$ ), устанавливаемой в местных Правилах приема сточных вод предприятий в систему канализации населенного пункта, которые разрабатываются на основании [1]. В указанных документах не конкретизируется, какая именно форма алюминия сточных вод подлежит ограничению нормативом  $ДК_{Al}$ . Обнаруженное при контроле превышение  $ДК_{Al}$  влечет за собою экономические санкции [2]. Неправильно установленный, заниженный, норматив приводит к неоправданным затратам пользователей ЦК.

Результат химического определения алюминия существенно зависит от процессов пробоотбора и пробоподготовки [3]. Согласно [4], в воде исследуют содержание алюминия растворенного, который пропускает фильтр с размерами пор 0.45 мкм, и общее содержание, без фильтрации пробы. Именно на этих предварительных этапах общей процедуры проведения химических измерений происходит разделение фазово-дисперсных компонентов для последующих определений. В первом случае алгоритм пробоподготовки предполагает фильтрацию на месте отбора и последующее подкисление фильтрата до  $\text{pH} < 2$ . При этом алюминий растворенный и содержащийся во взвешенных веществах можно определить из одной пробы. Во втором случае выполняется только подкисление пробы натуральной воды. Технологическим аналогом возможных ошибок неадекватной пробоподготовки может служить теоретически описанный [5] известный эффект вторичного загрязнения алюминием в результате его извлечения из гидрооксида в осветленную воду при уменьшении  $\text{pH}$ .

Поэтому важной и актуальной является задача гармонизации требований к нормированию и контролю содержания различных форм алюминия в сточных водах абонентов ЦК с методами их определения.

Нормативная неурегулированность этих вопросов, конфликт интересов и отсутствие объективного однозначного подхода к контролю  $\text{ДК}_{\text{Al}}$  порождают продолжительные и трудноразрешимые споры между владельцами и пользователями (абонентами) ЦК. Нередко эти споры рассматриваются в судах, которые вынуждены прибегать к специальной экспертизе. Единая арбитражная методика проведения подобных экспертиз отсутствует, поэтому разработка ее концепции, структуры и основных компонентов представляется своевременной.

**2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы.** Исследуемая проблема относится к экологической безопасности водопользования и является междисциплинарной: аналитическая химия сточных вод, очистка производственных сточных вод, нормативное регулирование водопользования.

Влияние подготовительных работ на результаты химико-аналитических исследований давно известно, хорошо исследовано и отражено в методических документах. В частности, в [6] указывается на непоправимость ошибок, вследствие неправильного отбора проб. В [7] указываются источники суще-

ственных расхождений результатов измерений, среди которых алгоритму подготовки пробы к выполнению измерений принадлежит ведущее место. В [3] описывается влияние консервирующего вещества на сточную воду и необходимость проведения фильтрации на месте отбора для отделения нерастворенных веществ. Там же в общих требованиях к методикам определения алюминия четко указывается, что растворенные формы определяются в фильтрате. В [8] содержатся непосредственно относящиеся к рассмотренному в данной работе случаю указания о значимости вредных веществ именно в жидкой фазе очищенных сточных вод и необходимости их фильтрации перед аналитическим контролем. В [9] указывается последовательность операций фильтрации и консервации пробы при определении металлов, присутствующих в жидкой фазе, и их суммарного содержания. Такая же информация содержится в [6, 10]. Аналогичные указания присутствуют в специальных нормативно-технических и нормативно-методических документах [6, 11, 12]. В [13] прямо указывается, что при анализах для определения влияния токсичности на водную фауну необходимо предотвращать растворение тяжелых металлов, которые токсичны в растворенной форме. Из анализа литературы следует, что при отведении сточных вод предприятий в систему городской канализации определение алюминия в нефильтрованной подкисленной пробе не имеет обоснования. В современных нормативных документах [14, 15] отсутствуют указания о необходимости нормирования и определения конкретных форм алюминия в сточных водах предприятий.

**3. Нерешенные части общей проблемы.** Используемые при контроле ДК<sub>А1</sub> методики выполнения измерений (МВИ) разработаны в нескольких вариантах и позволяют определять содержание как растворенного алюминия, так и общее (валовое). Выбор варианта в нормативных документах не регламентируется и, тем самым, оставляется на усмотрение контролирующего норматив органа – Водоканала, обычно действующего на основании сложившейся практики. В современных экономических условиях собственники ЦК (и местные Водоканалы) заинтересованы и стремятся контролировать валовое (общее) содержание алюминия во всех фазово-дисперсных компонентах, находящихся в отобранной пробе сточной воды. Такой контроль наиболее просто реализуем методически, обеспечивает "страховку риска владельца" относительно возможного (гипотетического) влияния на технические средства и гарантирует получение максимальной платы от абонентов через

коэффициент кратности, учитывающий «уровень опасности сброшенных загрязнений для технологических процессов очистки сточных вод и экологического состояния водоемов» [2]. Предприятия–абоненты Водоканалов, стремясь к уменьшению затрат на водоотведение, заинтересованы в определении лишь растворенных форм алюминия. Методы контроля ДК<sub>Al</sub> Водоканалами фактически наказывают предприятия за выполненную ими локальную очистку своих вод. Таким образом, для этапа контроля ДК<sub>Al</sub> определение необходимости разделения фазово-дисперсных компонентов сточных вод посредством пробоотбора и пробоподготовки для дальнейших химических определений алюминия является важной задачей. Её решение должно основываться на нормативных требованиях экологически безопасного водоотведения.

**4. Цель и задачи исследования.** Основная цель данного исследования заключалась в обосновании структуры и основных компонентов методики арбитражной экспертизы процедуры контроля норматива ДК<sub>Al</sub> в условиях конкретного предприятия–пользователя ЦК. Для этого решались следующие задачи. Выбирался представительный по отраслевой принадлежности объект, обладающий типовой системой очистки с применением АК и отведением сточных вод в ЦК. Изучался спор предприятия с местным Водоканалом по поводу соблюдения норматива ДК<sub>Al</sub>. Исследовались спорные случаи экстремальных концентраций алюминия. Определялись фазово-дисперсные компоненты сточных вод, в которых должна контролироваться концентрация алюминия. Анализировалось фактическое состояние общей процедуры химических измерений содержания алюминия. Оценивалась адекватность применявшейся процедуры измерений нормативным требованиям к контролируемой форме вещества и условиям МВИ. Аргументировалось решение о наличии доказательной причинно-следственной связи между деятельностью предприятия и нарушением ДК<sub>Al</sub>.

**5. Объект и предмет исследования.** Сточные воды городских нефтеперерабатывающих заводов – один из наиболее подходящих объектов для исследования описанной проблемы как по соотношению заводских и городских сточных вод, так и по нормативно рекомендуемой водоохранной системе: доочистка с применением АК и флотационных установок (СниП 2.04.03-85, п. 6.261, 6.98). В связи с этим в качестве объекта исследования были выбраны сточные воды ОАО "Херсоннефтепереработка", отводящиеся с территории

предприятия на городские канализационные сооружения биологической очистки (КОС/БОС). Производственные сточные воды этого предприятия после нефтеловушек и прудов дополнительного отстаивания в смеси с атмосферными водами с территории предприятия в общем количестве 3090 м<sup>3</sup>/сут, 1128 тыс. м<sup>3</sup>/год, подвергаются коагуляционной доочистке с использованием алюмоаммонийных квасцов – (NH<sub>4</sub>)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, содержащих 11 % оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16], и последующей флотации на установке производительностью 18000 м<sup>3</sup>/сут. Очищенные сточные воды подаются в буферные пруды, после которых в смеси с частью хозяйственно-бытовых сточных вод предприятия перекачиваются на КОС г. Херсона. На приготовление раствора коагулянта расходуется от 100 до 200 кг алюмоаммонийных квасцов на растворный бак 7 м<sup>3</sup> при содержании в сточной воде нефтепродуктов от 8 до 25 мг/дм<sup>3</sup>. Уровень 2.73 мг/дм<sup>3</sup> растворенных форм алюминия в сточной воде на входе флотационной установки является наибольшим технологически возможным. За некоторое время до начала проведения натурных исследований предприятие было остановлено на реконструкцию, однако в системе водоотведения накопился полный объем сточных вод. Предметом исследования являлось содержание алюминия в сточных водах, отводимых на КОС. В местных Правилах приема установлена ДК<sub>Al</sub> = 1.0 мг/дм<sup>3</sup>. Результаты химических измерений, выполненные (по поручению Водоканала) лабораторией аналитического контроля Херсонского государственного университета, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрации алюминия (мг/дм<sup>3</sup>) в очищенных производственно-бытовых сточных водах ОАО "Херсоннефтепереработка"

| Дата измерений | Выпуск № 1 из КНС       | Дата измерений         | Выпуск № 1 из КНС |
|----------------|-------------------------|------------------------|-------------------|
| 11.04.2001     | 0.4                     | 11.11.2003             | 18.0-19.0 = max   |
| 26.06.2001     | 0.9                     | 17.03.2004             | 0.14-0.15         |
| 02.10.2001     | 2.5 > ДК <sub>Al</sub>  | 23.06.2004             | 0.33              |
| 25.09.2001     | 0.6                     | 07.09.2004             | 0.2               |
| 13.02.2002     | 0.2                     | 09.03.2005             | 0.3               |
| 09.04.2002     | 1.40 > ДК <sub>Al</sub> | Среднее                | 1.86              |
| 17.09.2002     | 0.8                     | Стандартное отклонение | 4.78              |
| 12.11.2002     | 0.6                     | Среднее (без max)      | 0.64              |
| 25.03.2003     | 0.4                     | Среднее (без >ДК)      | 0.42              |
| 23.09.2003     | 0.2                     |                        |                   |

Измерения проводились с помощью колориметрической методики определения алюминия с алюминоном [17]. Пробы отбирались в напорной части насоса, из турбулизированного потока, в наполняемую емкость, где наблюдалось наличие осадка и отмечалась низкая прозрачность воды. Пробоподготовка выполнялась без отстаивания и фильтрации отобранной сточной воды на месте с подкислением до  $\text{pH} < 2$ . В [18] указывается, что для очистки алюминиевыми квасцами при  $\text{pH} < 4.5$  имеет место повышенное содержание остаточного алюминия вследствие образования растворенных основных сульфатов алюминия. Из этого и [4] следует, что в результате описанной пробоподготовки и применения указанной методики при контроле определялась общая (валовая) концентрация всех форм алюминия. Экстремальные результаты, полученные в 2-х пробах 11.11.2003 г., стали поводом затяжного судебного спора между Херсонским водоканалом (истец) и предприятием со значительной суммой исковых претензий. Изучение возможных вариантов поступления алюминия в сточные воды из различных звеньев системы доочистки и потенциальных аварийных случаев в системе водоотведения показало технологическую невозможность возникновения концентраций растворенных форм алюминия  $18.0 - 19.0 \text{ мг/дм}^3$  на выпуске КНС. Спор завершился в 2007 г. после проведения судебной химико-аналитической экспертизы, результаты которой изложены в данной работе.

**6. Нормирование содержания алюминия в сточных водах.** Определение требований к контролю содержания различных форм алюминия в фазово-дисперсных компонентах сточных вод должно основываться на анализе расчетных (информационных) связей между отдельными нормативами водопользования в общей системе нормативов водоотведения ПДК→ПДС→ДК, установленной водным законодательством. При этом контролироваться и измеряться должна именно та форма, которая фактически регламентируется установленным нормативом  $\text{ДК}_{\text{Al}}$ .

Согласно [19] для алюмосодержащих веществ установлены такие нормативы ПДК: – алюминий сернокислый  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ПДК =  $0.5 \text{ мг/дм}^3$ , контролируемый показатель  $0.04 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}^{3+}$ ; – алюмокалиевые квасцы  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , ПДК =  $0.63 \text{ мг/дм}^3$ , контролируемый показатель  $0.04 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}^{3+}$ . Следовательно, рыбохозяйственная ПДК<sub>рыб</sub> в речной воде для растворенной формы алюминия (ионы  $\text{Al}^{3+}$ ) равна  $0.04 \text{ мг/дм}^3$ . Для возвратных вод Херсонского водоканала норматив ПДС по алюминию не уста-

новлен [20]. В этом случае применяется требование п. 5.6 документа [1]. Следовательно, концентрация ПДС = ПДК<sub>рыб</sub> = 0.04 мг/дм<sup>3</sup> для растворенной формы. В табл. 2 приведена расчетная схема, выполненная на основании требований п. 5 документа [1].

Таблица 2

Расчетная связь нормативов водопользования,  
Регламентирующих содержание алюминия в сточных водах г. Херсона

| Исход-<br>ный<br>норма-<br>тив<br>ПДК <sub>рыб</sub><br><br>мг/дм <sup>3</sup> | Расчет-<br>ная за-<br>виси-<br>мость,<br>источ-<br>ник | Концен-<br>трация<br>ПДС<br>(выход<br>КОС),<br><br>мг/дм <sup>3</sup> | Расчет-<br>ная за-<br>виси-<br>мость,<br>величи-<br>на, ис-<br>точник | Концен-<br>трация<br>ПДС <sub>вх</sub> ,<br>приве-<br>денная<br>ко входу<br>КОС,<br>мг/дм <sup>3</sup> | Расчет-<br>ная за-<br>виси-<br>мость,<br>источ-<br>ник | Частные<br>норма-<br>тивы<br>ДК <sub>Ал</sub> ,<br><br>мг/дм <sup>3</sup> | Расчет-<br>ная за-<br>виси-<br>мость,<br>источ-<br>ник                 | Норма-<br>тив ДК <sub>Ал</sub> ,<br><br>мг/дм <sup>3</sup> |
|--|--|---|---|--|--|---|--|--|
| 0.04<br>Al <sup>3+</sup><br>[19]   | =  | 0.04<br>Al <sup>3+</sup>  | K <sub>p</sub> =0.9   | 0.4<br>Al <sup>3+</sup>  | Расчет<br>разбав-<br>ления                             | ДКЗ=<br>=1.0 по<br>лими-ту<br>сброса                                      | <i>min</i><br>{ДК1,<br>ДК2,<br>ДК3,<br>ДК4}<br>[1],<br>п. 5.1          | 1.0<br>Al <sup>3+</sup>                                    |
|  | [1],<br>п. 5.6   |   | [1],<br>прил. 2   |  | Мест-<br>ные<br>Прави-<br>ла [20]                      |   |  |  |
|  |  |   |   |  | ДК2=<br>5.0<br>требо-<br>вания<br>БОС                  | ДК1<br>требо-<br>вание<br>сети –<br><i>отсут-<br/>ствует</i>              | ДК4<br>требо-<br>вание к<br>осад-<br>кам –<br><i>отсут-<br/>ствует</i> |  |
|  |  |   |   |  | [1],<br>прил. 2  | [1],<br>п. 4.2,<br>прил. 1  | [1],<br>прил. 3  |  |

Из неё видно, что норматив ДК<sub>Ал</sub> является производным от нормативов ПДС и ПДК. Следовательно, данный производный норматив должен характеризовать тот же самый объект нормирования, что и исходный норматив, из



которого производный норматив рассчитывается: растворенную (ионную) форму алюминия. Таким образом, контроль сточных вод должен выполняться путем сравнения результатов определения растворенных форм алюминия в отобранных пробах с нормативом  $ДК_{Al}$ , установленным для его растворенной формы.

**7. Пробоподготовка и методики химических измерений.** Для определения фактического распределения форм алюминия в сточных водах предприятия проводились межлабораторные измерения тремя химико-аналитическими лабораториями: Херсонского государственного университета (Л1), ОАО "Херсоннефтепереработка" (Л2), аналитического центра Украинского НИИ экологических проблем (УкрНИИЭП) Минприроды Украины (Л3). Л1 аттестована на право определения алюминия с помощью МВИ1 [17], Л2 – на МВИ2 [21]. В соответствии с требованиями [22] при контроле состава сточных вод, отводимых в сеть городской канализации, следует пользоваться аттестованными МВИ. В настоящее время таковой является МВИ3 [23], которая использовалась Л3. В связи с наличием в фактическом пользовании сторон трех различных МВИ возникает необходимость в сравнении (сопоставлении) их метрологических характеристик при определении алюминия в сточной воде предприятия. Для этого отбирались пробы сточной воды на выходе флотационной установки (при работающем, Р, и неработающем, НР, режимах флотатора) и после КНС (откачка из буферных прудов и смешивание с хозяйственно-бытовыми сточными водами). Часть проб после отбора была отфильтрована и подкислена до  $pH < 2$ . Результаты определения алюминия в отобранных пробах приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о следующем. Наибольшие концентрации алюминия, как и следовало ожидать, обнаружены в нефiltroванных и подкисленных пробах. Согласно [6] такая пробоподготовка обеспечивает определение общего содержания алюминия в исследованной пробе, растворенного и содержащегося во взвешенных веществах. Если пробы перед подкисливанием фильтровать, то концентрация алюминия уменьшается на 20 – 50 %, что свидетельствует о наличии в сточной воде предприятия алюминия в составе взвешенных веществ, которые отделяются при фильтрации. Т.о. фильтрование и подкисливание проб, как отдельные этапы пробоподготовки, существенно влияют на результаты определения алюминия в сточных водах предприятия.

Таблица 3

**Результаты определений массовой концентрации алюминия  
в сточных водах ОАО "Херсоннефтепереработка"**

| Пункт отбора<br>пробы   | Пробоподготовка  | Подкисливание | Найдено (мг/дм <sup>3</sup> )<br>различными МВИ |      |           |
|---|------------------|---------------|---|------|-----------|
|   |                  |               | МВИ1  | МВИ2 | МВИ3      |
| Флотатор (НР)   | Без фильтрования | отсутствие    | 0.13  | <0.1 | <0.1      |
| - "-  | - "-             | pH<2          | 0.29  | 0.4  | 0.47±0.12 |
| - "-  | Фильтрование *   | отсутствие    | 0.16  | <0.1 | <0.1      |
| - "-  | - "-             | pH<2          | 0.18  | 0.3  | 0.38±0.09 |
| КНС   | Без фильтрования | отсутствие    | 0.10  | <0.1 | <0.1      |
| - "-  | - "-             | pH<2          | 0.13  | 0.3  | 0.29±0.07 |
| - "-  | Фильтрование *   | отсутствие    | 0.07  | <0.1 | <0.1      |
| - "-  | - "-             | pH<2          | 0.10  | 0.2  | 0.13±0.03 |
| Флотатор (Р)  | Без фильтрования | отсутствие    | <0.05   | <0.1 | <0.1      |
| Обозначения: * – фильтрование через бумажный фильтр "белая лента"; МВИ1 – с<br>алюминоном; МВИ2 – атомно-абсорбционная спектроскопия; МВИ3 – с 8-оксихино-<br>лином; полужирным – валовое (общее) содержание, курсивом – концентрации раст-<br>воренных форм. |                  |               |   |      |           |

**8. Лабораторные исследования высоких концентраций.** Из результа-  
тов в табл. 3 следует, что в неподкисленных пробах с помощью МВИ2 и  
МВИ3 найдены концентрации алюминия близкие либо не превышающие  
0.1 мг/дм<sup>3</sup>, что подтверждает литературные данные [5] о содержании раство-  
ренных форм алюминия в воде при pH 7 – 8, которое не должно превышать  
1 мг/дм<sup>3</sup>.

В условиях ЛЗ моделировалась подача на флотационную установку  
сточной воды с раствором коагулянта до наибольшей технологической кон-  
центрации 2.8 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 4). Для приготовления раствора коагулянта ис-  
пользовались квасцы, отобранные на предприятии.

**9. Определение правильности результатов химических измерений,  
получаемых при эксплуатации ЦК.** Экспериментальная проверка и  
подтверждение правильности результатов химических измерений алюминия,  
получаемых при эксплуатации ЦК, проводилась путем межлабораторных  
испытаний, в которых участвовали лаборатории Л1, Л2, Л3.

Таблица 4

Результаты определений массовой концентрации алюминия  
в модельных растворах

| Вода для приготовления<br>модельного раствора            | Введено,<br>мг/дм <sup>3</sup> | Найдено, мг/дм <sup>3</sup> , по МВИ |                       |                   |                       |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|  |                                | МВИЗ                                 |                       | МВИ1              |                       |
|  |                                | Фильтро-<br>вание                    | без фильт-<br>рования | фильтро-<br>вание | без фильт-<br>рования |
| Дистиллированная вода                                    | ≈2.8                           | 1.9±0.4                              | 2.9±0.6               | 1.2               | 2.0                   |
| Сточная вода после<br>флотатора (Р)                      | ≈2.8                           | <0.1                                 | <b>6.9±1.4</b>        | <0.1              | 0.5                   |
| Дистиллированная вода<br>подкисленная pH<2               | ≈20                            | 18.4±2.8                             | н/о                   | 19.2              | н/о                   |
| Водопроводная вода<br>подкисленная pH<2                  | ≈20                            | 18.0±2.7                             | н/о                   | 19.7              | н/о                   |
| Сточная вода после<br>флотатора (Р)<br>подкисленная pH<2 | ≈20                            | 17.2±2.6                             | н/о                   | 18.5              | н/о                   |

Обозначения: н/о – не определялось

Содержание испытаний основывалось на предположении возникновения высоких (18 – 19 мг/дм<sup>3</sup>) концентраций алюминия в сточной воде на выходе КНС. Основная цель испытаний – определение фактического влияния операций пробоподготовки (фильтрование, подкисливание) и их последовательности на результаты измерений. Для окончательного доказательства этого влияния создавалась дополнительная проба из натуральной сточной воды, в которую добавлялся раствор алюмоаммонийных квасцов с известной концентрацией алюминия так, чтобы проба содержала не менее 19.0 мг/дм<sup>3</sup> растворенного алюминия. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Согласно полученным данным (табл. 4) в фильтрованных пробах сточной воды остается менее 0.1 мг/дм<sup>3</sup> растворенных форм алюминия. В нефильтрованных пробах найденное содержание алюминия зависит от того, какое количество осадка поступает в анализируемую аликвоту. Если последняя отобрана из верхней осветленной части пробы, то найденная концентрация всех форм алюминия (0.5 мг/дм<sup>3</sup>) меньше, чем введено алюминия (2.8 мг/дм<sup>3</sup>). Если же аликвота отобрана с большим количеством осадка, то найденная концентрация всех растворенных форм алюминия (6.9 мг/дм<sup>3</sup>) может превышать введенную концентрацию алюминия. Т.о. в условиях лабораторного моделирования подтверждено, что при введении в сточные воды

коагулянта до концентрации алюминия на уровне  $2.8 \text{ мг/дм}^3$  возникает уменьшение в воде растворенных форм алюминия до концентрации  $0.1 \text{ мг/дм}^3$ .

Таблица 5

Результаты межлабораторных измерений,  $\text{мг/дм}^3$ , загрязняющих веществ в производственно-бытовых сточных водах ОАО "Херсоннефтепереработка"

| Вид пробы                              | Показатель          | Лаборатория – участник испытаний, способ пробоподготовки |                                    |                                    |
|--|---------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
|  |                     | Л1<br>подкис-<br>ливание                                 | Л2<br>фильтрация-<br>подкисливание | Л3<br>фильтрация-<br>подкисливание |
| Натуральная сточная вода               | Al                  | 0.18   | 0.14                               | $0.14 \pm 0.04$                    |
|  | Взвешенные вещества | н/о  | 0                                  | 5                                  |
| С добавлением алюмо-аммонийных квасцов | Al                  | 8.0  | 0.31                               | $0.25 \pm 0.06$                    |
|  | Взвешенные вещества | н/о  | 15.7                               | $88 \pm 24$                        |

Примечание: обозначение "н/о" – не определялось.

В пробе натуральной воды Л1, Л2, Л3 определили одинаковые концентрации растворенного алюминия  $0.14 \div 0.18 \text{ мг/дм}^3$ . Найдено очень мало взвешенных веществ  $0 \div 5 \text{ мг/дм}^3$ . В этих условиях большая часть алюминия находится в растворенном состоянии, поэтому последовательность действий (фильтрование-подкисливание) в алгоритме операций подготовки проб не повлияла на результат определения. В дополнительной пробе Л2 и Л3 определили близкие концентрации растворенного алюминия, тогда как Л1 – очень высокое содержание общего алюминия, но меньшее чем  $19.0 \text{ мг/дм}^3$ . В исследованиях Л2 и Л3 в результате подкисливания весь алюминий перешел в состав взвешенных веществ и осадка, которые до определений были удалены из проб путем фильтрации. В исследовании Л1 после такого же перехода значительная часть алюминия была извлечена из взвесей и осадка в раствор. Последующая фильтрация уже не смогла существенно повлиять на концентрацию растворенного алюминия. Т.е. определенный в дополнительной пробе алюминий был внесен туда искусственно (из вторичного источника), а до перевода в растворенную форму он находился в составе взвешенных веществ и осадка.

Из представленных в табл. 5 данных следует:

1) содержание найденных растворенных форм алюминия не превышает  $ДК_{Al}=1.0 \text{ мг/дм}^3$ ;

2) Л2 верно определяет растворенные формы алюминия;

3) при незначительном количестве взвешенных веществ и осадка Л1 верно определяет общее содержание алюминия;

4) Л1 неверно определяет общее содержание алюминия при наличии в пробе взвешенных веществ и осадка;

5) для хорошо отстоявшейся в буферном пруду сточной воде в условиях продолжительно неработающего технологического оборудования и остановленного предприятия при наличии в пробе взвешенных веществ и осадка, образованных вследствие искусственной коагуляции, Л1 определяет концентрацию, в 8 раз превышающую  $ДК_{Al}$ ;

6) экстремально высокие (на порядок большие установленной  $ДК_{Al}$ ) концентрации алюминия в определениях Л1 объясняются влиянием пробоподготовки (подкисливания) в случаях проб, содержащих значительное количество взвешенных веществ и осадка. Следовательно, на основании найденных Л1 концентраций алюминия в сточных водах предприятия невозможно сделать достоверного вывода о превышении  $ДК_{Al}$ .

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что подкисливание нефiltroванных проб или выполнение анализа фильтрованных с последующим подкисливанием приводит к существенному завышению содержания алюминия в контролируемой сточной воде. В этом случае нерастворенная форма алюминия, находящаяся в осадке или других фазово-дисперсных компонентах сточных вод, искусственно переводится в растворенную форму и искажает фактические уровни алюминия.

**10. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.** Требования к отведению и сбросу в ЦК сточных вод, содержащих различные формы алюминия, не урегулированы системой нормативов водопользования. Для обеспечения экологической безопасности сброса сточных вод наибольшее значение имеет растворенная форма алюминия, так как именно она определяет токсичность химических веществ для водных организмов. Для полного урегулирования отношений между контролирующими органами и пользователями ЦК необходимо учитывать существование различных форм как при нормировании, так и при контроле остаточных количеств алю-

миния в сточных водах.

Решение о необходимости контроля тех или иных форм содержания алюминия в сточных водах должно приниматься на основании анализа связей между нормативами водопользования (ПДК, ПДС и др.), которыми регулируется водоотведение конкретного предприятия, и их содержания, вытекающего из требований водного законодательства.

Определение растворенных форм алюминия должно проводиться по аттестованным методикам химического анализа, которые предусматривают фильтрование проб непосредственно после отбора.

Для установления нормативов  $ДК_{Al}$  и эффективного контроля их соблюдения, исключения противоречий в процессе эксплуатации между владельцем и пользователями ЦК необходимо:

- 1) внести изменения в нормативно-правовые акты и методические документы разработки ПДС, указывающие нормируемые формы алюминия;
- 2) внести соответствующие изменения в [1];
- 3) при разработке местных правил приема сточных вод в ЦК учитывать и указывать конкретные формы алюминия, нормируемые  $ДК_{Al}$ .

Для анализа алюминия в сточных водах предприятий, использующих алюминийсодержащие коагулянты, рекомендуется МВИ2 [21] (после метрологической аттестации) либо аттестованная МВИЗ [23].

Предложенный подход к оценке корректности нормирования алюминия в сточных водах и контроля этого норматива может быть положен в основу методики арбитражной экспертизы при решении споров между владельцами и пользователями ЦК, использован в деятельности органов экологического контроля, для целей научно-технических, экологических и судебно-экологических экспертиз, а также при расследовании экологических правонарушений.

Перспективным направлением дальнейших исследований является аналогичное изучение нормирования и контроля других видов общих приоритетных и специфических отраслевых загрязняющих веществ, в частности, железа, сульфидов и фосфатов.

**Список литературы:** 1. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєст. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 2. Інструкція про встановлення та стягнення плати за скид промислових стічних вод у системи каналізації населених пунктів (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєст. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за N 402/6690). 3. Унифицированные методы ана-

лиза вод. Под ред. Ю.Ю.Лурье. Изд-е 2-е.- М.: Химия, 1973.- 376 с. **4.**ISO 5667 Water quality – Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes. **5.** Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. В 2-х ч. Ч.1.- К.: Наукова думка, 1980.- 680 с. **6.** Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.1. Методы химического анализа вод. Т.1. Основные методы. Изд-е 4-е.- М.: СЭВ, 1987. **7.** РД 211.1.8.103-2002 Рекомендації щодо співставлення даних моніторингу вод. **8.** Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е.- М.: Химия, 1974.- 336 с. **9.** Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: Химия, 1984.- 448 с. **10.** Технические записки по проблемам воды: Пер. с англ. В 2-х т. Т.2 / К.Бараке и др.- М.: Стройиздат, 1983.- с. 609-1064. **11.** НВН 33-5.3.01-85 Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод. Введ. 01.11.1985 / Минводхоз СССР, ВНИИВО. **12.** КНД 211.1.2.008-94 Гідросфера. Правила контролю складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення. Чинний від 01.07.95. **13.** ДСТУ ISO 5667-3-2001 Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанови щодо зберігання та поводження з пробами (ISO 5667-3:1994, IDT). Чинний від 01.01.2003. **14.** Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації міст та селищ України. КДП-204-12 Укр. 218-92 (затв. наказом Держжитлокомунгоспу України від 30.12.92 № 80). **15.** Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєстр. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за N 403/6691). **16.** Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами.- М.: Наука, 1977.- 356 с. **17.** Алюминий. Колориметрическое определение с алюминоном / Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод.- М., 1973.- С. 255-257. **18.** Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение.- Л.: Химия, 1987.- 208 с. **19.** Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде рыбохозяйственных водоемов (утв. Минрыбхозом СССР 9.08.90 р.). **20.** Правила приймання стічних вод підприємств у міську комунальну систему каналізації" (затверджено рішенням виконавчого комітету Херсонської міської ради № 132 від 17.08.2004 р.). **21.** Алюминий. А. Прямое определение распылением в пламя / Унифицированные методы исследования качества вод" Ч.1. Т.2, СЭВ, 1983. - С. 36-38. **22.** Закон України "Про метрологію та метрологічну діяльність". **23.** МВВ 081/12-0105-03 Методика виконання вимірювань масової концентрації алюмінію екстракційно-фотоколориметричним методом з 8-оксихіноліном. Введ. 30.06.2004. Київ, 2003.

*Поступила в редколлегию 15.04.08*